

Original document

# Apparatus for electroplating a metallic workpiece.

Patent number:	EP0079032	Also published as:
Publication date:	1983-05-18	<input type="checkbox"/> EP0079032 (B)
Inventor:	MIELSCH GOTZ ING GRAD	<input type="checkbox"/> DE3144128 (C)
Applicant:	BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG (DE)	
Classification:		Cited documents:
- international:	C25D21/00; C25D21/00; (IPC1-7): C25D17/12; C25D3/12; C25D21/00	<input type="checkbox"/> DE1496966
- european:		<input type="checkbox"/> DE1926462
Application number:	EP19820110104 19821103	<input type="checkbox"/> DE1926974
Priority number(s):	DE19813144128 19811106	<input type="checkbox"/> US2541721

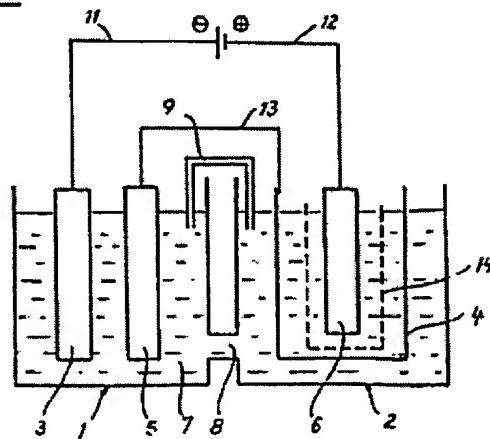
[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error](#) [he](#)

## Abstract of EP0079032

1. A process for the galvanic precipitation of a metal on to a metallic workpiece, wherein the workpiece, serving as a cathode (3), is dipped into a first container (1) with an insoluble anode (5), and a second container (2) with a cathode (4) and a soluble anode (6) of the metal to be precipitated is used, and wherein the coating liquid (7) is conducted in a cycle through the two containers (1 and 2), and the cathode (3) and the anode (5) of the first container (1), as well as the cathode (4) and the anode (6) of the second container (2), are connectable to a direct current source (10), characterised in that a cathode (4) is arranged in the second container (2) with the wetted surface area of the cathode (4) being at least 10 times larger than the wetted surface area of the anode (6) of the second container (2).

Fig.1



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 079 032  
A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82110104.5

(51) Int. Cl. 3: C 25 D 17/12

(22) Anmeldetag: 03.11.82

C 25 D 3/12, C 25 D 21/00

(30) Priorität: 06.11.81 DE 3144128

(71) Anmelder: BAYERISCHE MOTOREN WERKE

Aktiengesellschaft  
Postfach 40 02 40 Petuelring 130  
D-8000 München 40(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
18.05.83 Patentblatt 83/20

(72) Erfinder: Mielsch, Götz, Ing. grad.  
Strassbergerstrasse 139  
D-8000 München 40(DE)

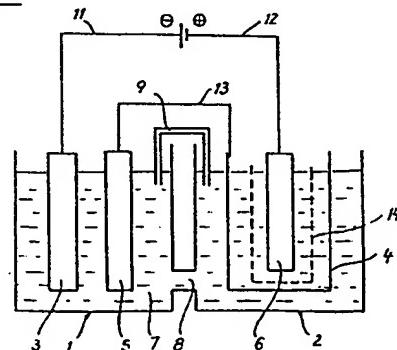
(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT SE

(74) Vertreter: Dexheimer, Rolf  
Bayerische Motoren Werke Aktiengesellschaft Postfach  
40 02 40 Petuelring 130 - AJ-31  
D-8000 München 40(DE)

(54) Vorrichtung zum galvanischen Beschichten eines metallischen Werkstücks.

(57) Bei einer Vorrichtung zur galvanischen Beschichtung eines Werkstücks ist in das Beschichtungsbad (7) in einem ersten Behälter (1) das als Kathode (3) dienende Werkstück sowie eine unlösliche Anode (5) eingetaucht. Um das durch die Abscheidung des Metalls an der Werkstückkathode (3) an Elektrolyt verarmte Beschichtungsbad (7) zu regenerieren, ist ein zweiter Behälter (2) mit einer löslichen Anode (6) vorgesehen, wobei die Oberfläche der Kathode (4) des zweiten Behälters um ein Vielfaches größer ist als die Oberfläche der Anode (6) des zweiten Behälters. Dadurch wird zugleich eine Selektivreinigung des Beschichtungsbades erzielt.

Fig. 1



EP 0 079 032 A1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zum galvanischen Beschichten eines metallischen Werkstücks mit einer Metallschicht. Sie bezieht sich insbesondere auf das galvanische Vernickeln der Zylinderlaufflächen von Kolbenbrennkraftmaschinen.

5

Um den Gehalt an Nickelionen in dem Beschichtungsbad zu regenerieren, ist es bekannt, Anoden zu verwenden, die sich beim Durchgang des Stromes durch das Beschichtungsbad auflösen. Diese löslichen Anoden weisen jedoch den Nachteil auf, daß sich 10 ihre Abmessungen während des Auflösens verändern, was eine ungleichmäßige Abscheidung des Metalls auf dem Werkstück zur Folge hat. Außerdem ist die mit löslichen Anoden erzielbare Abscheidungsgeschwindigkeit durch die Auflösung der Anode begrenzt und daher relativ gering. Wegen dieser Nachteile löslicher Anoden wird bei der Erfindung von einem Bad ausgegangen, bei dem dem als Kathode dienenden Werkstück eine unlösliche Anode, z.B. eine Bleianode, zugeordnet ist. Eine derartige Vorrichtung geht beispielsweise aus der DE-OS 19 26 462 hervor.

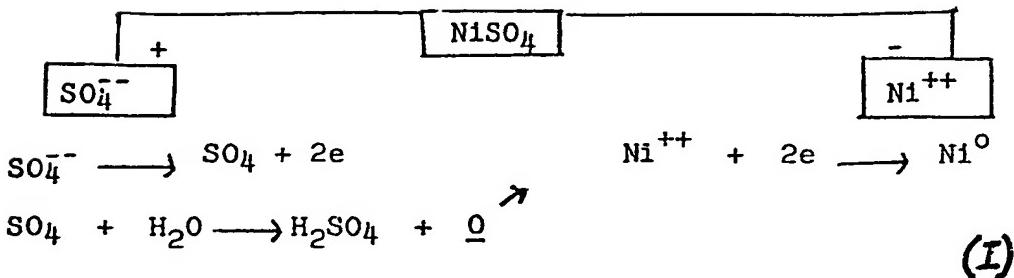
15

Bei Beschichtungsbädern mit unlöslichen Anoden wird das Nickel in Form einer Lösung direkt in das Bad gegeben. Beim diskontinuierlichen Nachdosieren des Nickels ist dann ein erheblicher Arbeitsaufwand und beim automatischen 20 Nachdosieren ein entsprechend großer apparativer Aufwand erforderlich.

Da in der Regel ein Nickelsulfatbad verwendet wird, verläuft in dem Beschichtungsbad eine Elektrolyse nach folgendem Schema:

25

2



- Es bildet sich also während der Elektrolyse Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ). Um die Schwefelsäure gleichzeitig zu neutralisieren, d.h. um den für die Galvanisierung optimalen pH-Wert wieder herzustellen, wird dem Bad bei der Nachdosierung vorzugsweise
- 5 Nickelkarbonat ( $NiCO_3$ ) zugegeben. Nickelkarbonat ist jedoch krebserzeugend. Weiterhin ist die frische Zubereitung von Nickelkarbonat über das Ausfällen von Calciumsulfat ( $CaSO_4$ ) aus Nickelsulfat ( $NiSO_4$ ) und Calciumhydroxid ( $Ca(OH)_2$ ) aufwendig. Das im Handel erhältliche Nickelkarbonat technischer
- 10 Reinheit enthält demgegenüber unlösliche Verbindungen, z.B. unlösliche Eisen-, Zink- und Nickelhydroxykarbonate.

- Es muß daher nach der Korrekturzugabe zur Nachdosierung des Nickels filtriert werden, was neue Probleme aufwirft. So
- 15 wird beispielsweise bei der Nickelbeschichtung der Zylinderlaufflächen von Kolbenbrennkraftmaschinen ein Nickeldispersionsbad verwendet, d.h. in dem Beschichtungsbad sind suspendierte Teilchen, beispielsweise fein verteiltes Siliziumkarbid, enthalten. Um die Nachdosierung vorzunehmen, wird dem Bad ein
- 20 Teil, z.B. 100 Liter, entnommen, dem das Nickelkarbonat zugegeben wird.

- Durch das Filtrieren dieses Teils des Beschichtungsbades, um die unlöslichen Verunreinigungen in dem Nickelkarbonat zu entfernen, geht dann aber auch das in diesem Teil enthaltene

3

Siliziumkarbid verloren.

Auch ist das Beschichtungsbad selektiv von löslichen Verunreinigungen zu reinigen. Insbesondere wenn die Brennkraftmaschinen vor dem Galvanisieren mit einer Zinkatbeize gebeizt werden, geht nämlich durch den sauren pH-Wert des Beschichtungsbades das Zink allmählich in Lösung.

Aus der DE-OS 14 96 966 ist es bekannt, bei einem kombinierten nicht elektrischen und elektrischen Verfahren der Werkstückkathode lösliche Nickelanoden zuzuordnen sowie einen zweiten Behälter vorzusehen, der gleichfalls eine lösliche Nickelanode enthält, um den Gehalt des Nickelelektrolyten zu erhöhen. Um die der löslichen Anode zugeordnete Kathode im zweiten Behälter ist dabei ein Diaphragma angeordnet, das verhindern soll, daß sich das an der Anode des zweiten Behälters in Lösung gegangene Nickel an der Kathode des zweiten Behälters wieder abscheidet. Mangels Diaphragmen mit einer hohen Durchlässigkeit für Oxoniumionen und einer geringen Durchlässigkeit für Nickelionen bei hohen Stromdichten hat das bekannte Verfahren jedoch keinen Eingang in die Praxis gefunden.

Der Erfindung, wie sie in den Ansprüchen gekennzeichnet ist, liegt die Aufgabe zugrunde, bei einer Galvanisiervorrichtung, bei der der Werkstückkathode eine unlösliche Anode zugeordnet ist, mit einfachem apparativen Aufwand ein Nachdosieren des Elektrolyten des Beschichtungsbades überflüssig zu machen und zugleich eine Selektivreinigung des Beschichtungsbades durchzuführen.

Nachstehend ist die Erfindung anhand der beigefügten Zeichnung näher erläutert. Darin zeigen:

4

Figur 1 eine schematische Ansicht einer Ausführungsform  
der erfindungsgemäßen Vorrichtung;

Figur 2 ein Diagramm, das die Auflösungsgeschwindigkeit  
5 der Nickelanode des zweiten Behälters und die  
Abscheidungsgeschwindigkeit des Nickels an der  
Kathode des zweiten Behälters in Abhängigkeit  
von der Stromdichte an der Oberfläche der Anode  
bzw. Kathode wiedergibt; und

10 Figur 3 ein Diagramm entsprechend Figur 2, jedoch mit  
Wiedergabe der Abscheidegeschwindigkeit von Zink  
anstelle von Nickel an der Kathode des zweiten Be-  
hälters.

15 Gemäß Figur 1 besteht die Vorrichtung im wesentlichen aus  
einem ersten Behälter 1 und einem zweiten Behälter 2, in  
denen jeweils eine Kathode 3 bzw. 4 und eine Anode 5 bzw. 6  
angeordnet sind.

20 Der Behälter 1 ist mit dem Beschichtungsbad 7 gefüllt, wo-  
bei das im Behälter 1 durch die Metallabscheidung an der  
Kathode 3 an Elektrolyt verarmte Beschichtungsbad 7 dem  
Behälter 2 über eine Leitung 8 zugeführt und nach der An-  
25 reicherung des Elektrolyten im Behälter 2 über eine Umwälz-  
leitung 9 mit einer Pumpe zu dem Behälter 1 wieder zurück-  
transportiert wird.

30 An eine Gleichstromquelle 10 ist die Kathode 3 des Behälters 1  
und die Anode 6 des Behälters 2 jeweils über eine Leitung 11  
bzw. 12 angeschlossen. Die Kathode 4 des Behälters 2 ist  
mit der Anode 5 des Behälters 1 über eine elektrische Lei-  
tung 13 verbunden. Statt dieser Schaltung in Reihe kann auch

5

ine solche Schaltung getroffen sein, daß der Strom im Bad des Behälters 2 unabhängig von dem Strom im Bad des Behälters 1 eingeschaltet bzw. die Stromstärke im Bad des Behälters 2 unabhängig von der Stromstärke im Bad des Behälters 1 eingestellt werden kann.

Die Kathode 3 des Behälters 1 wird durch das zu beschichtende Werkstück, also beispielsweise durch die Zylinder einer Hubkolbenbrennkraftmaschine gebildet, deren Laufflächen be-  
0 schichtet werden sollen. Die Anode 5 besteht aus Blei und ist unlöslich.

Das Beschichtungsbad 7 wird durch ein Nickelsulfatbad ge-  
bildet, beispielsweise mit einer Nickelsalzkonzentration von  
5 700 Gramm/Liter Wasser. In dem Bad 7 kann Siliziumkarbid aufgeschlämmt sein, beispielsweise 30 Gramm/Liter. Für eine optimale, gleichmäßige Nickelabscheidung an der Werkstück-  
kathode 3 wird ein pH-Wert des Beschichtungsbades 7 von 3 bis 4 angestrebt.

0 Die Kathode 4 des Behälters 2 ist porös, beispielsweise gitterförmig ausgebildet und besteht aus einem leitenden Metall, z.B. einem Stahlgewebe, während die Anode 6 des Behälters 2 aus Nickel gebildet ist. Die Kathode 4 ist  
5 zylindrisch ausgebildet und konzentrisch um die Anode 6 angeordnet, so daß die Oberfläche der Kathode 4 des Behälters 2 um ein Vielfaches, beispielsweise 50 bis 200 Mal größer ist als die Oberfläche der Anode 6 des Behälters 2.

10 Bei der Nickelbeschichtung der Zylinderlaufflächen von Kolbenbrennkraftmaschinen fließt in dem Bad der Behälter 1 und 2 ein Strom von beispielsweise 2 bis 3 Kilo-Ampere.

Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung geht von der Nickel-anode 6 in dem Behälter 2 praktisch so viel Nickel in Lösung, wie sich an der Kathode 3 bzw. dem Werkstück im Behälter 1 abscheidet. Wesentlich ist nun bei der erfindungsgemäßen  
5 Vorrichtung vor allem, daß sich das von der Nickelanode 6 im Behälter 2 in Lösung gegangene Nickel nicht wieder an der der Anode 6 zugeordneten Kathode 4 des Behälters 2 abscheidet, sondern weitestgehend über die Umwälzleitung 9 dem Behälter 1 zugeführt wird. Dies wird erfindungsgemäß  
10 durch die um ein Vielfaches größere Oberfläche der Kathode 4 gegenüber der Anode 6 des Behälters 2 erreicht.

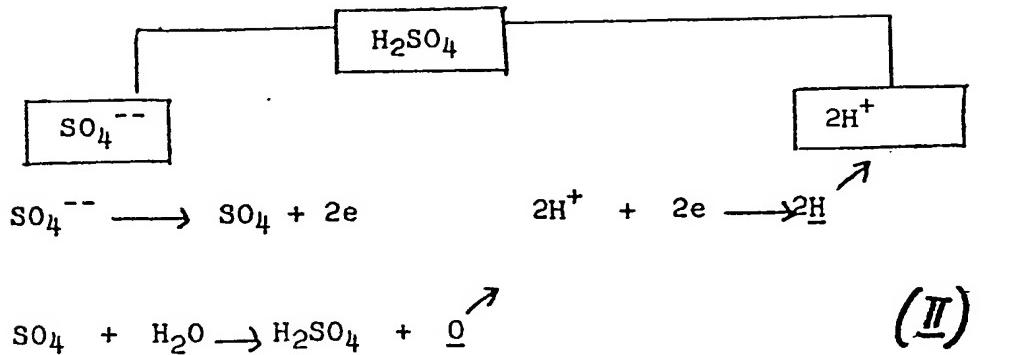
Wie dem Diagramm der Figur 2 zu entnehmen, wird die Auflösungsgeschwindigkeit des Nickels an der Anode 6 des Behälters 2 und die Abscheidungsgeschwindigkeit des Nickels  
15 an der Kathode 4 des Behälters 2 durch die Stromdichte  $A/dm^2$  an der Anode 6 bzw. der Kathode 4 des Behälters 2 bestimmt. Daß heißt, da die Oberfläche der Anode 6 des Behälters 2 um ein Vielfaches kleiner ist als die Oberfläche der  
20 Kathode 4 des Behälters 2, ist die Stromdichte an der Oberfläche der Anode 6 um ein Vielfaches größer als an der Oberfläche der Kathode 4 des zweiten Behälters 2.

An der Kathode 4 des zweiten Behälters 2 herrscht also eine  
25 relativ geringe Stromdichte von beispielsweise  $1 A/dm^2$ , so daß die Nickelabscheidung an der Kathode 4 des Behälters 2 geringfügig ist, während an der Anode 6 des Behälters 2 eine relativ große Stromdichte von beispielsweise  $50 A/dm^2$  und damit eine entsprechend hohe Auflösungsgeschwindigkeit des  
30 Nickels vorliegt. Das Größenverhältnis zwischen den Oberflächender Anode 6 und der Kathode 4 des Behälters 2 findet ihre Grenze einmal darin, daß die Größe der Kathode 4 aus praktischen Gründen nicht beliebig groß gewählt werden kann,

0079032

7

ferner in der folgenden Sekundärreaktion



Daß heißt, durch die Elektrolyse der gemäß der Gleichung I gebildeten Schwefelsäure bzw. des Wassers.

Die Stromdichte an der Anode 6 zur Auflösung derselben muß also unterhalb des Wertes bleiben, bei dem die Wasser-elektrolyse einzusetzen beginnt, wie in dem Diagramm der Figur 2 durch die Gerade  $\text{O}_2$  veranschaulicht.

Neben der Bildung von neuem Nickelelektrolyten zur Regenerierung des Beschichtungsbades dient die erfindungs-mäßige Vorrichtung zugleich zur selektiven Reinigung des Beschichtungsbades von solchen metallischen Verunreinigungen, die bei vorgegebener Stromdichte eine höhere Abscheidungsgeschwindigkeit an der Kathode 4 des Behälters 2 aufweisen als Nickel, z.B. von Zinkionen. Aus Figur 3 ist ersichtlich, daß bei einer Stromdichte von beispielsweise  $1 \text{ A/dm}^2$  an der Oberfläche der Kathode 4 des Behälters 2 die Abscheidungs-

8

geschwindigkeit von Zink um ein Vielfaches größer ist als von Nickel , so daß gegenüber Nickel bevorzugt im Beschichtungsbad enthaltenes Zink und andere Verunreinigungen an der Kathode 4 des Behälters 2 abgeschieden werden, d.h.  
5 das Beschichtungsbad wird selektiv gereinigt, ohne daß es zur Nickelabscheidung kommt.

Die lösliche Nickelanode 6 im Behälter 2 ist zweckmäßig von einem porösen Magnetfilter 6 umgeben, um zu verhindern,  
10 daß Nickelflitter, die beim Auflösen der Anode 6 entstehen können, in das Beschichtungsbad 7 gelangen. Derartige Magnetfilter sind an sich bekannt (vgl. DE-OS 30 07 161).

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind insbesondere darin zu sehen, daß ein Nachdosieren des Elektrolyten des Beschichtungsbades entfällt, der pH-Wert des Beschichtungsbades über längere Zeit konstant bleibt und das Beschichtungsbad zugleich selektiv gereinigt wird. Aus diesen Vorteilen resultiert eine problemlose Badführung.  
15

**Vorrichtung zum galvanischen Beschichten eines metallischen  
Werkstücks**

---

**P a t e n t a n s p r ü c h e**

1. Vorrichtung zum galvanischen Abscheiden einer Metallschicht, insbesondere einer Nickelschicht, auf einem metallischen Werkstück, mit einem ersten Behälter, der das elektrolytische Beschichtungsbad aufnimmt, in das das als Kathode dienende Werkstück und eine unlösliche Anode eingetaucht sind, wobei die Kathode und die Anode an eine Gleichstromquelle anschließbar sind, sowie mit einem zweiten Behälter, der dem Beschichtungsbad entsprechend der abgeschiedenen Metallmenge neuen Elektrolyten zuführt, dadurch gekennzeichnet, daß das an Elektrolyt verarmte Beschichtungsbad (7) dem zweiten Behälter (2) im Kreislauf zugeführt wird, in dem zweiten Behälter (2) eine lösliche Anode (6) sowie eine Kathode (4) vorgesehen und die Anode (6) und

-2-

die Kathode (4) des zweiten Behälters (2) an eine Gleichstromquelle (10) anschließbar sind, wobei die benetzte Oberfläche der Kathode (4) des zweiten Behälters (2) ein Vielfaches der Größe der benetzten Oberfläche der Anode (6) des zweiten Behälters (2) beträgt..

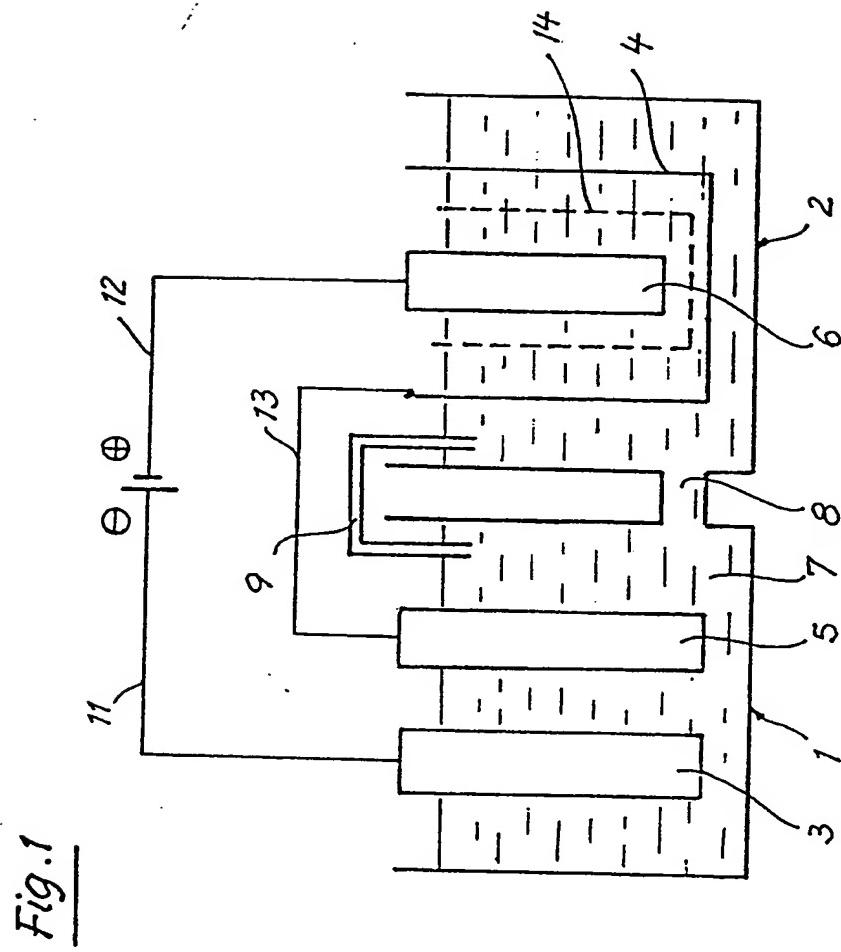
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Zufuhr des Beschichtungsbades vom ersten Behälter (1) in den zweiten Behälter (2) und zurück eine Umlölpumpe (9) vorgesehen ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die benetzte Oberfläche der Kathode (4) des zweiten Behälters (2) mindestens 10 Mal, vorzugsweise 50 bis 200 Mal größer ist als die benetzte Oberfläche der Anode (6) des zweiten Behälters.
4. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode (4) des zweiten Behälters (2) konzentrisch um die Anode (6) angeordnet ist.
5. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode (4) des zweiten Behälters (2) porös ausgebildet ist.
6. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenverhältnisse zwischen der Kathode (4) und der Anode (6) des zweiten Behälters (2) so gewählt sind, daß bei gegebener Stromstärke die Stromdichte an der Kathode (4) des zweiten Behälters (2) zu einer Selektivreinigung des Bades führt.

-3-

7. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß lediglich eine Stromquelle (10) vorgesehen ist und entweder die Kathode (3) des ersten Behälters (1) und die Anode (6) des zweiten Behälters (2) mit der Gleichstromquelle (10) und die Anode (5) des ersten Behälters (1) und die Kathode (4) des zweiten Behälters (2) miteinander oder die Anode (5) des ersten Behälters (1) und die Kathode (4) des zweiten Behälters (2) über eine Leitung (11, 12, 13) miteinander und die Kathode (3) des ersten Behälters (1) und die Anode (6) des zweiten Behälters (2) miteinander über eine Leitung verbunden sind.
8. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich um die Anode (6) im zweiten Behälter (2) ein Magnetfilter (14) erstreckt.

0079032

1/2



2/2

0079032

Fig. 2

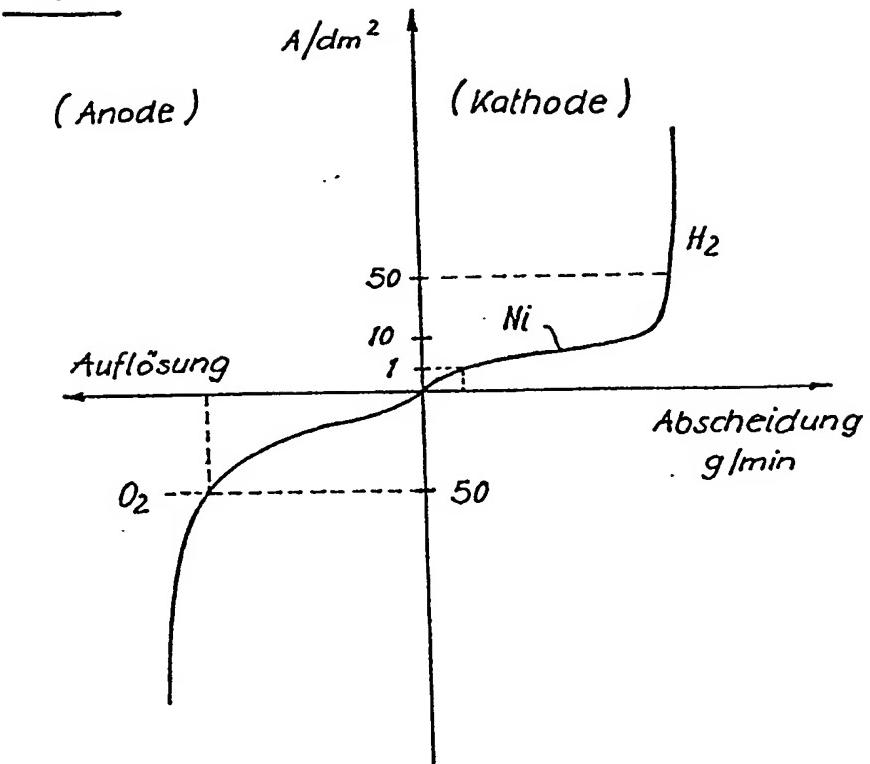
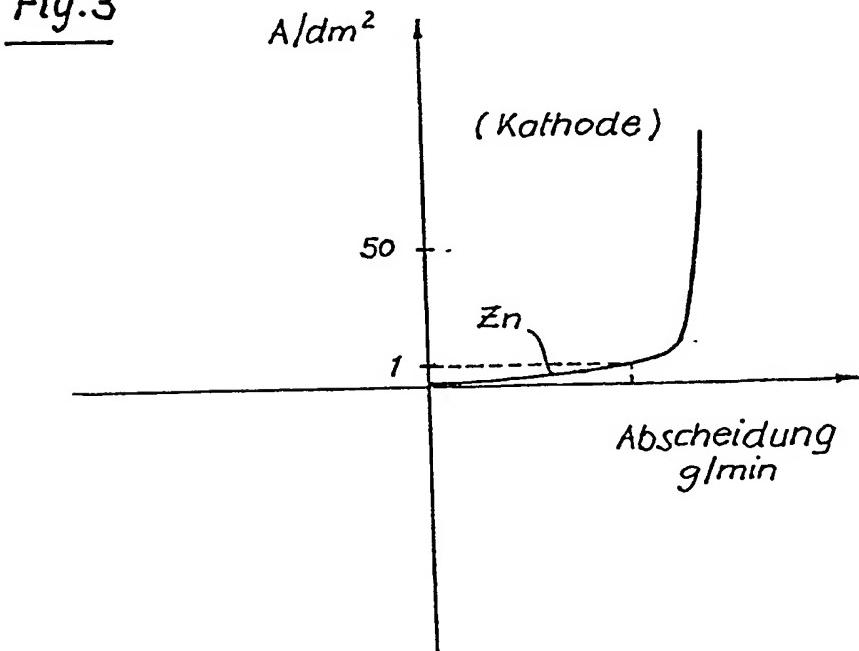


Fig. 3





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0079032  
Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 82110104.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
D, Y	<u>DE - A - 1 496 966</u> (A.L. PEACH) * Ansprüche * --	1	C 25 D 17/12 C 25 D 3/12 C 25 D 21/00
D, Y	<u>DE - A - 1 926 462</u> (LE NICKEL S.A.) * Fig. 1; Anspruch 6 * --	1,2	
Y	<u>DE - A - 1 926 974</u> (SIEMENS AG) * Fig. 1; Ansprüche 1-6 * --	1,2,4	
Y	<u>US - A - 2 541 721</u> (E.J. ROEHL et al.) * Fig.; Spalte 2, Zeilen 30-56; Ansprüche * --	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 25 D
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	27-12-1982	SLAMA	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**